



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002301785 A**(43) Date of publication of application: **15.10.02**

(51) Int. Cl.

B32B 7/02**B32B 9/00****C09K 3/00****// B32B 27/18**(21) Application number: **2001107622**(22) Date of filing: **05.04.01**(71) Applicant: **NIPPON SHOKUBAI CO LTD**(72) Inventor:
AOYAMA TAKAHIRO
NISHIDA TOSHIBUMI
NODA NOBUHISA
MASUDA SELJI
KITAO MASUAKI(54) **NEAR INFRARED ABSORPTIVE LAMINATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a near infrared absorptive laminate which displays superior weatherability under an inhibitive effect upon the deterioration of a near infrared absorptive pigment.

SOLUTION: This near infrared absorptive laminate is of such a structure that a transparent plastic film base material is formed on both sides of a layer containing

the near infrared absorptive pigment having a maximum absorptive wavelength in the range of 780 to 1,200 nm. The transparent base material is a material with a moisture permeability of 1,000 g/m².24 hrs or less. The near infrared absorptive laminate shows a near infrared absorbing power residual rate of 70% or higher after 192 hours of a continuous irradiation test by an accelerated weatherability test using an ultraviolet autofadeometer.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-301785

(P2002-301785A)

(43) 公開日 平成14年10月15日 (2002. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
9/00		9/00	Z
C 0 9 K 3/00	1 0 5	C 0 9 K 3/00	1 0 5
// B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-107622 (P2001-107622)

(22) 出願日 平成13年4月5日 (2001. 4. 5)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 青山 孝浩

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 西田 俊文

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近赤外線吸収性積層体

(57) 【要約】

【課題】 近赤外線吸収性色素が劣化することが抑制されて優れた耐候性を発揮することができる近赤外線吸収性積層体を提供する。

【解決手段】 780 nm～1200 nmに極大吸収波長を有する近赤外線吸収性色素含有層の両側に透明プラスチックフィルム基材を有する構造である近赤外線吸収性積層体であって、該透明基材は、透湿度が1000 g/m²・24 h以下となる材質であり、該近赤外線吸収性積層体は、紫外線オートフェードメーターによる促進耐候性試験による連続照射試験192時間後の近赤外線吸収能残存率が、70%以上である近赤外線吸収性積層体。

【特許請求の範囲】

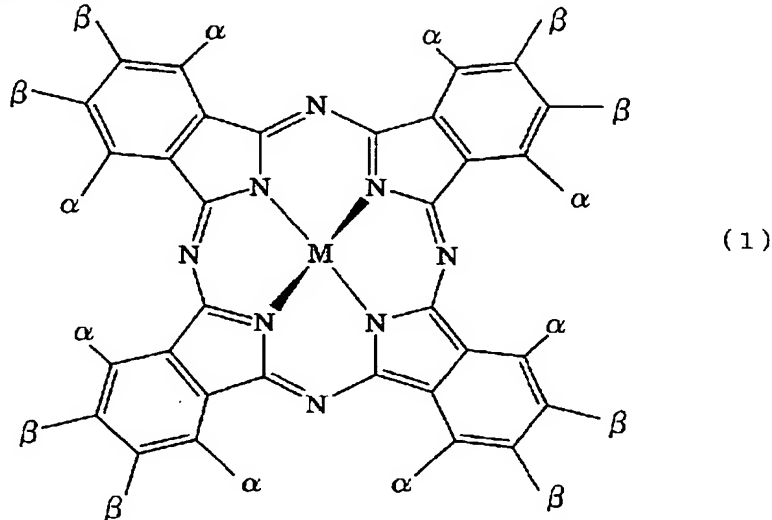
【請求項1】 780nm～1200nmに極大吸収波長を有する近赤外線吸収性色素含有層の両側に透明プラスチックフィルム基材を有する構造である近赤外線吸収性積層体であって、該透明プラスチックフィルム基材は、透湿度が1000g/m²・24h以下となる材質であり、該近赤外線吸収性積層体は、紫外線オートフェードメーターによる促進耐候性試験による連続照射試験192時間後の近赤外線吸収能残存率が、70%以上で*

*あることを特徴とする近赤外線吸収性積層体。

【請求項2】 前記近赤外線吸収性色素含有層が、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂及びウレタン系樹脂のうち1種以上を含有することを特徴とする請求項1記載の近赤外線吸収性積層体。

【請求項3】 前記近赤外線吸収性色素が、下記一般式(1)；

【化1】



(式中、 α は、同一若しくは異なって、 SR^1 、 OR^2 、 NHR^3 又はハロゲン原子を表し、 NHR^3 を必須とする。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、置換基を有してもよいフェニル基、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。 β は、同一若しくは異なって、 SR^1 、 OR^2 又はハロゲン原子を表し、 SR^1 又は OR^2 を必須とする。ただし、 α 及び β のうち少なくとも1つは、ハロゲン原子又は OR^2 を必須とする。 M は、無金属、金属、金属酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の近赤外線吸収性積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、近赤外線吸収性積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近赤外線吸収性積層体は、熱線である近赤外線を吸収する性質を有する近赤外線吸収性色素含有層を必須として有する積層体であり、光を透過させつつ熱線を遮蔽して温度上昇を防止することができる熱線吸収板やフィルムとして省エネルギーの観点から近年注目されている。例えば、ビルや住宅、車両等の窓ガラスや、アーケード、温室等に使用されている。

【0003】 このような近赤外線吸収性積層体の近赤外

線吸収性色素含有層は、通常では熱線吸収剤とバインダー樹脂とを含有させることにより調製され、熱線吸収剤としては、無機系微粒子や有機系色素が用いられている。しかしながら、無機系微粒子では、波長1000nm以下の近赤外線吸収性能が低く、省エネルギーの観点から温度上昇を十分に防止することができないという問題があった。また、有機系色素では、熱線吸収板やフィルム中で太陽光等により近赤外線吸収性能が次第に失われることにより、熱線吸収板やフィルムの耐候性が充分ではなくなることから、近赤外線吸収性能を持続させるための研究の余地があった。

【0004】 特開平7-178861号公報には、近赤外線吸収色素及び特定の紫外線吸収剤を含有するエチレン-酢酸ビニル(EVA)系接着性ポリマーと、ガラス或いは樹脂板とを貼り合わせて作製することにより得られる近赤外線吸収板が開示されている。この近赤外線吸収板では、波長250～400nmの光により近赤外線吸収色素が分解することから、その波長の光を吸収できる紫外線吸収剤を用いることで耐光堅牢度を向上させている。しかしながら、近赤外線吸収色素の劣化を抑制する方法を工夫することにより、より簡便にかつ確実に近赤外線吸収色素が有する性能を持続させるための研究の余地があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑み

てなされたものであり、近赤外線吸収性色素が劣化することが抑制されて優れた耐候性を発揮することができる近赤外線吸収性積層体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、780nm～1200nmに極大吸収波長を有する近赤外線吸収性色素含有層の両側に透明プラスチックフィルム基材を有する構造である近赤外線吸収性積層体であって、上記透明プラスチックフィルム基材は、透湿度が $1000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下となる材質であり、上記近赤外線吸収性積層体は、紫外線オートフェードメーターによる促進耐候性試験による連続照射試験192時間後の近赤外線吸収能残存率が、70%以上である近赤外線吸収性積層体である。

【0007】本発明者らは、光を透過させつつ熱線を遮蔽する近赤外線吸収性色素含有層を有する近赤外線吸収性積層体について種々検討するうち、近赤外線吸収性色素含有層中に含有される水が近赤外線吸収性色素を劣化させる原因の1つであることにまず着目し、近赤外線吸収性色素含有層の両側に透湿性が低い透明プラスチックフィルム基材を有する構造とすることにより、近赤外線吸収性色素含有層への湿気の浸入を遮断して水の含有量を減少させると、近赤外線吸収性色素の劣化を抑制することができることを見いだした。また、近赤外線吸収性色素含有層と透明プラスチックフィルム基材との間に粘着剤層を有することにより、近赤外線吸収性積層体が様々な用途に用いることができる充分な基本性能を有することになることや、光が入射される側の透明プラスチックフィルム基材上に紫外線吸収層を有することにより、近赤外線吸収性積層体の耐候性がより向上することになることも見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。従来の技術によるエチレン-酢酸ビニル系樹脂(EVA)は有機溶剤への溶解性が低いため、通常のコーティングによる被膜の形成は困難であるのに対し、本発明では溶剤系の樹脂(あるいは有機溶剤への溶解性が良好な樹脂)と有機溶剤可溶性色素を使用することで、コーティングにより被膜を形成できるため、より簡便に近赤外線吸収性色素含有層を形成することが可能である。以下に、本発明を詳述する。

【0008】本発明の近赤外線吸収性積層体は、780nm～1200nmに極大吸収波長を有する近赤外線吸収性色素含有層(以下、単に近赤外線吸収性色素含有層ともいう)の両側に透明プラスチックフィルム基材を有する構造である。このような近赤外線吸収性積層体の構造としては、透明プラスチックフィルム基材、近赤外線吸収性色素含有層及び透明プラスチックフィルム基材をこの順に必須として有するが、これら以外に他の層を有していてもよく、有していなくてもよい。本発明の近赤外線吸収性積層体の好ましい形態は、近赤外線吸収性積

層体フィルムであり、その厚みとしては、例えば、2～2000 μm が好ましい。より好ましくは、5～1600 μm であり、更に好ましくは、20～800 μm であり、最も好ましくは、30～500 μm である。このような形態とすることにより、フィルムとしての用途において、近赤外線吸収性色素の劣化を抑制して本発明の作用効果を充分に発揮することが可能となる。

【0009】上記近赤外線吸収性色素含有層の両側の透明プラスチックフィルム基材の厚さは、同一であってもよく、異なってもよい。透明プラスチックフィルム基材の厚さとしては、1～1000 μm であることが好ましい。1～1000 μm であると、後述するように透明プラスチックフィルム基材の材質を特定することと相まって、近赤外線吸収性色素の劣化を充分に抑制することができるように近赤外線吸収性色素含有層への湿気の侵入を遮断することが可能となって、本発明の作用効果が充分に発揮されることになる。また、本発明においては、透明プラスチックフィルム基材の厚さを1～800 μm とすることがより好ましい。透明プラスチックフィルム基材をこのような厚さとする、近赤外線吸収性積層体を薄くして様々な用途に好適に適用することができることになる。更に好ましくは、5～600 μm である。また、フィルムには透明性に支障のない範囲で、意匠、印字、着色等が施されていてもよい。

【0010】上記透明プラスチックフィルム基材とは、プラスチックから形成されるフィルム状の基材である。透明プラスチックフィルム基材は、無色透明であってもよく、有色透明であってもよく、半透明であってもよい。また、近赤外線吸収性色素含有層の両側の透明プラスチックフィルム基材の材質は、同一であってもよく、異なってもよい。

【0011】上記透明プラスチックフィルム基材は、透湿度が $1000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下となる材質である。すなわち、このような透明プラスチックフィルム基材の透湿度を $1000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下とすることができる材質のプラスチックフィルムを用いることを意味する。透湿度とは、透明プラスチックフィルム基材が時間の経過と共に透過させる水蒸気量を示すための1つの指標であり、下記の測定方法により下記式を用いて算出される値を意味する。

【0012】透湿度の測定方法

JIS Z0208に基づき、40℃、90%RHの条件で測定を行い、透湿度を求める。

【0013】上記透明プラスチックフィルム基材の透湿度が $1000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ を超えると、近赤外線吸収性色素含有層への湿気の浸入を充分に遮断することができないため、近赤外線吸収性色素の劣化を充分に抑制できなくなる。好ましくは、500 $\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下であり、より好ましくは、300 $\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下である。

【0014】上記透明プラスチックフィルム基材の透湿度を $1000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下とすることができる材質のプラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等を主体として用いて形成されるフィルムであることが好ましい。これらの中でも、得られた透明プラスチックフィルム積層体の光学物性と強度及び加工性のバランスの点で、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂が好適である。

【0015】上記透明プラスチックフィルム基材は、単一層により構成されてもよく、2層以上の積層体（複合層）により構成されてもよい。複合層を構成する各層の厚さや材質は、同一であってもよく、異なってもよい。また、透明プラスチックフィルム基材は、片面又は両面が易接着処理されたものであってもよい。上記易接着処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、アルカリ金属溶液処理、高周波スパッタエッチング処理等の表面処理；ポリエステル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリウレタン、ハロゲン化ポリオレフィン等や、これらの混合物、反応物による下塗り処理等を意味する。この場合、片面又は両面を易接着処理した透明プラスチックフィルム基材の処理面上に近赤外線吸収性色素含有層を有することが好ましい。これにより、透明プラスチックフィルム基材と近赤外線吸収性色素含有層との密着がより強くなり、透明プラスチックフィルム基材と近赤外線吸収性色素含有層との間での剥がれや劣化が生じにくくなる。

【0016】本発明の近赤外線吸収性積層体はまた、近赤外線吸収性能の劣化が少ないことを特長としており、積層体が持つ物性として、促進耐候性試験後の近赤外線吸収性色素の近赤外線吸収性能の低下が少ない、すなわち近赤外線吸収能残存率が高いことが挙げられ、紫外線オートフェードメーターによる促進耐候性試験による連続照射試験192時間後の近赤外線吸収能残存率が、70%以上である。具体的には、近赤外線吸収性積層体を用いて紫外線オートフェードメーターによる促進耐候性試験を行い、次の評価方法により求められる近赤外線吸収能残存率が、70%以上である。好ましくは、80%以上であり、より好ましくは90%以上である。

【0017】近赤外線吸収能残存率の評価方法

近赤外線吸収性積層体の近赤外領域における極大吸収波長での光の透過率を、分光光度計により測定する（ T_i ：初期値）。また基材フィルムの当該波長での透過率を測定する（ T_0 ）。この積層体を用い、紫外線オートフェードメーター（スガ試験機社製、商品名「FAL-AU-B」）による連続照射試験を192時間行い、促進耐

候性試験とし、試験後の近赤外領域における極大吸収波長での透過率を測定する（ T ）。これらの測定値から、近赤外線吸収能残存率 R （%）を次式により求める。

$$R(\%) = (T_0 - T) / (T_0 - T_i)$$

【0018】本発明における近赤外線吸収性色素含有層としては、近赤外線吸収性色素を含有している限り特に限定されず、例えば、近赤外線吸収性色素とバインダー樹脂とを含んでなる近赤外線吸収性樹脂組成物から形成される層であることが好適である。

【0019】上記近赤外線吸収性色素は、780～1200 nmに極大吸収波長を有する色素であり、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。近赤外線の吸収特性が異なる2種以上を併用した場合には、近赤外線の吸収効果が向上する場合がある。なお、近赤外線吸収性は、熱線吸収性と同等の意味で用いられる。

【0020】上記近赤外線吸収性色素としては特に限定されるものではないが、有機溶剤への溶解性を有する色素、すなわち有機溶剤可溶性の近赤外線吸収性色素を用いることが好ましく、例えば、有機溶剤に対する溶解度として、有機溶剤を100質量%とした溶解度が0.01質量%以上である近赤外線吸収性色素を用いることが好適である。有機溶剤可溶性における有機溶剤としては特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；*i*so-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のアルコール系溶媒；酢酸ブチル、酢酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ジメチルホルムアミド等の1種又は2種以上が挙げられる。

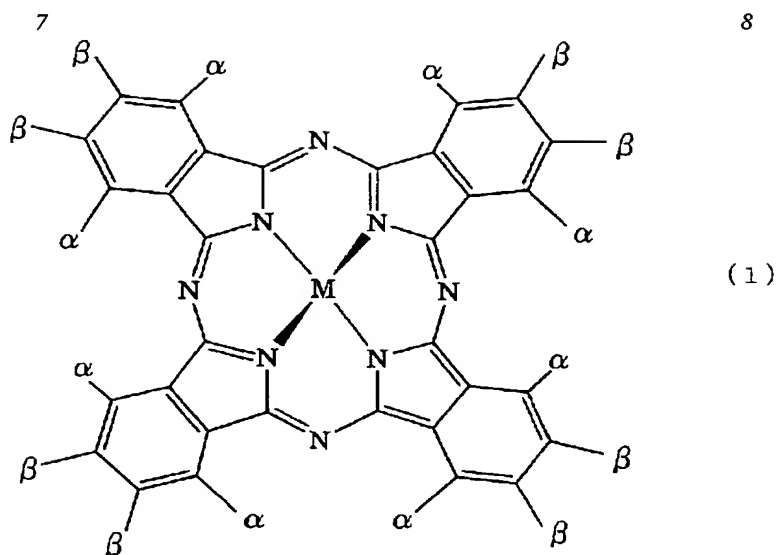
【0021】上記近赤外線吸収性色素の種類としては、例えば、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、アントラキノン系色素、ナフトキノ系色素等が挙げられるが、これらの中でも、近赤外線吸収性能及び有機溶剤可溶性に優れることから、フタロシアニン系色素を用いることが好ましい。

【0022】本明細書でいうフタロシアニン系とは、フタロシアニン、フタロシアニン錯体、或いはフタロシアニン及びフタロシアニン錯体であってフタロシアニン骨格のベンゼン環上にOR、SR、NHR、又はNRR'のうちの1種以上の置換基を1個以上有するものである。ここでR、R'は、同一若しくは異なって、置換基を有しても良いフェニル基、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。なお置換基のうちの1個がNHRで置換されたフタロシアニンであることが好ましい。

【0023】本発明においては、上記近赤外線吸収性色素が下記一般式（1）；

【0024】

【化2】



【0025】(式中、 α は、同一若しくは異なつて、 SR^1 、 OR^2 、 NHR^3 又はハロゲン原子を表し、 NHR^3 を必須とする。 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なつて、置換基を有してもよいフェニル基、炭素数 1~20 のアルキル基又は炭素数 7~20 のアラルキル基を表す。 β は、同一若しくは異なつて、 SR^1 、 OR^2 又はハロゲン原子を表し、 SR^1 又は OR^2 を必須とする。ただし、 α 及び β のうち少なくとも1つは、ハロゲン原子又は OR^2 を必須とする。 M は、無金属、金属、金属酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。) で表される化合物であることが好ましい。これにより本発明の作用効果をより充分に発揮させることができる。

【0026】上記一般式(1)において、炭素数 1~20 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 tert -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、 n -ヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1, 2-ジメチルブチル基、 n -ヘプチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖又は分岐状のアルキル基；シクロヘキシル基等の環状アルキル基等が挙げられる。炭素数 7~20 のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子であることが好ましい。

【0027】上記 R^1 、 R^2 及び R^3 におけるフェニル基、炭素数 1~20 のアルキル基又は炭素数 7~20 のアラルキル基は、置換基を 1 個又は 2 個以上有してもよい。このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化

アルコキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールアミノ基、アリールカルボニルアミノ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

【0028】上記一般式(1)中の M において、無金属とは、金属以外の原子、例えば、2 個の水素原子であることを意味する。具体的には、フタロシアニン構造の中央部分に存在する、置換基を有してもよい相対する 2 つの窒素原子に水素原子が結合している構造となる。金属としては、例えば、鉄、マグネシウム、ニッケル、コバルト、銅、パラジウム、亜鉛、バナジウム、チタン、インジウム、錫等が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、チタニル、バナジル等が挙げられる。金属ハロゲン化物としては、例えば、塩化アルミニウム、塩化インジウム、塩化ゲルマニウム、塩化錫、塩化珪素等が挙げられる。 M としては、金属、金属酸化物又は金属ハロゲン化物であることが好ましく、具体的には、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、鉄、バナジル、ジクロロ錫等が挙げられる。より好ましくは、亜鉛、コバルト、バナジル、ジクロロ錫である。

【0029】上記一般式(1)で表される化合物の好ましい形態としては、8 個の β のうち 4~8 個が、同一若しくは異なつて、 SR^1 又は OR^2 を表すことである。より好ましくは、8 個の β がすべて、同一若しくは異なつて、 SR^1 又は OR^2 を表すことである。このような近赤外線吸収性色素としては、例えば、 $\text{ZnPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhNH})_3\text{F}_5$ 、 $\text{ZnPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhNH})_4\text{F}_4$ 、 $\text{ZnPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhNH})_5\text{F}_3$ 、 $\text{ZnPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhCH}_2\text{NH})_4\text{F}_4$ 、 $\text{ZnPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhCH}_2\text{NH})_5\text{F}_3$ 、 $\text{ZnPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhCH}_2\text{NH})_6\text{F}_2$ 、 $\text{CuPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhNH})_7\text{F}$ 、 $\text{CuPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhNH})_6\text{F}_2$ 、 $\text{CuPc}(\text{PhS})_8$ 、 $(\text{PhNH})_5\text{F}_3$ 、 $\text{VOPc}(\text{PhO})_8$ 、 $(\text{PhCH}_2\text{N}$

9
 H)₅F₃、VOPc(PhO)₈(PhCH₂NH)₆F₂、VOPc(PhO)₈(PhCH₂NH)₈、VOPc(PhS)₈(PhCH₂NH)₈、VOPc(2,5-Cl₂PhO)₈{2,6-(CH₃)₂PhO}₄{Ph(CH₃)CHNH}₃F、VOPc(2,5-Cl₂PhO)₈{2,6-(CH₃)₂PhO}₄{Ph(CH₂NH)₄、CuPc(2,5-Cl₂PhO)₈{2,6-(CH₃)₂PhO}₄{Ph(CH₂NH)₄、CuPc(PhS)₈{2,6-(CH₃)₂PhO}₄(PhCH₂NH)₄、VOPc(4-CNPhO)₈{2,6-Br₂-4-(CH₃)PhO}₄{Ph(CH₃)CHNH}₄、ZnPc(2,6-Cl₂PhO)₈{2,6-Br₂-4-(CH₃)PhO}₄{Ph(CH₃)CHNH}₃Fの略称で表されるフタロシアニン化合物等が挙げられる。またこれらの化合物の中でも8個のαのうち4個が、同一若しくは異なってOR²又はハロゲン原子を表す化合物で、例えば、ZnPc(PhS)₈(PhNH)₃F₅、ZnPc(PhS)₈(PhNH)₄F₄、ZnPc(PhS)₈(PhCH₂NH)₄F₄、VOPc(2,5-Cl₂PhO)₈{2,6-(CH₃)₂PhO}₄{Ph(CH₃)CHNH}₃F、VOPc(2,5-Cl₂PhO)₈{2,6-(CH₃)₂PhO}₄{Ph(CH₂NH)₄、CuPc(2,5-Cl₂PhO)₈{2,6-(CH₃)₂PhO}₄{Ph(CH₂NH)₄、CuPc(PhS)₈{2,6-(CH₃)₂PhO}₄(PhCH₂NH)₄、VOPc(4-CNPhO)₈{2,6-Br₂-4-(CH₃)PhO}₄{Ph(CH₃)CHNH}₄、ZnPc(2,6-Cl₂PhO)₈{2,6-Br₂-4-(CH₃)PhO}₄{Ph(CH₃)CHNH}₃Fの略称で一般的に表される化合物等が挙げられる。上記化合物の略称において、Pcはフタロシアニン核を表し、Pcの後には、β位に置換する8個の置換基を表し、その後にはα位に置換する8個の置換基を表す。また、上記Phはフェニル基を表す。更に具体的には、上記略号は、中心金属：Pc：β位の8個の置換基：α位の8個の置換基を表す。例えば、ZnPc(PhS)₈(PhNH)₃F₅で説明すると、ZnPc(PhS)₈(PhNH)₃F₅の下線部が上

【0030】上記近赤外線吸収性色素の使用量としては、例えば、バインダー樹脂100重量部に対して、0.0005～20重量部とすることが好ましい。0.0005重量部未満であると、近赤外線吸収性樹脂組成物から形成される近赤外線吸収性色素含有層が十分な近赤外線吸収性能を発揮しないおそれがあり、20重量部を超えると、近赤外線吸収性色素含有層の物性が低下するおそれがある。より好ましくは、0.0015～10重量部であり、更に好ましくは、0.002～7重量部

である。また、近赤外線吸収性色素含有層の厚さにより適宜設定することが好ましく、例えば、厚さ10μmでは、0.5～20重量部とすることが好ましく、1.0～10重量部とすることがより好ましい。厚さ3mmの近赤外線吸収性色素含有層とする場合には、0.002～0.06重量部とすることが好ましく、0.005～0.03重量部とすることがより好ましい。厚さ10mmでは、0.0005～0.02重量部とすることが好ましく、0.0010～0.01重量部とすることがより好ましい。更に、近赤外線吸収性色素含有層の単位面積あたりに含有される重量としては、例えば、0.01～2.4g/m²とすることが好ましい。0.01g/m²未満であると、近赤外線吸収性色素の作用が充分に発揮されないおそれがあり、2.4g/m²を超えると、近赤外線吸収性色素含有層の製造コストが高くなるおそれがある。より好ましくは、0.05～1.0g/m²である。

【0031】本発明では、近赤外線吸収性色素含有層の吸水率が2質量%以下であることが好ましい。また、近赤外線吸収性色素含有層の吸水率が0質量%に近いほど好ましい。近赤外線吸収性色素含有層の吸水率が2質量%を超えると、近赤外線吸収性色素の劣化を充分に抑制することができるように、近赤外線吸収性色素含有層中の水の含有量を減少させることができず、本発明の作用効果を発揮することができないおそれがある。より好ましくは、1質量%以下であり、更に好ましくは、0.8質量%以下である。近赤外線吸収性色素含有層の吸水率とは、バインダー樹脂の他に、近赤外線吸収性色素、必要により硬化剤、各種添加剤等を配合した近赤外線吸収性樹脂組成物により形成された近赤外線吸収性色素含有層(コーティング膜)が時間の経過と共に水を含有することにより増加する重量割合(質量%)を示す。近赤外線吸収性色素含有層の吸水率は、下記の測定方法により下記式を用いて算出される。

【0032】近赤外線吸収性色素含有層の吸水率の測定方法

厚さ1mmのコーティング膜約3cm×3cmを30mPa以下の減圧条件下、80℃で12時間乾燥後、重量(W₀)を測定し、これを初期値とする。次いで、水に浸漬し、室温(25℃)で20日間保存した後、取り出して重量(W₁)を測定する。下記式を用いて近赤外線吸収性色素含有層(コーティング膜)の吸水率を算出する。近赤外線吸収性色素含有層の吸水率(質量%)=

$$\{(W_1 - W_0) / W_0\} \times 100$$

【0033】なお、本発明では、近赤外線吸収性色素含有層の吸水率の測定には、例えば、調製した近赤外線吸収性樹脂組成物をガラスの基材に乾燥膜厚が1mmとなるようにコーティング後、下記に示す条件で乾燥し、基材より剥離して作製した近赤外線吸収性色素含有層(コーティング膜)を用いることにより、近赤外線吸収性色

素含有層の吸水率を一定の条件で測定することが可能である。また、本発明における近赤外線吸収性色素含有層では、硬化剤に関しては、樹脂と硬化剤を架橋させて硬化塗膜とする場合と、硬化剤なしで乾燥塗膜とする場合の2通りの実施形態があるが、硬化剤を架橋させて硬化塗膜とする場合には、下記に示すような硬化剤を配合して近赤外線吸収性樹脂組成物を調製し、下記の条件で近赤外線吸収性色素含有層を作製して吸水率の測定に供することにより近赤外線吸収性色素含有層の吸水率を一定の条件下で測定することが可能となる。吸水率測定用の近赤外線吸収性色素含有層作製条件を以下に具体的に示す。

(1) 硬化剤なし(ラッカー)

乾燥条件: 80℃で3分後、50℃で7日

(2) 硬化剤: イソシアネート化合物

硬化剤の種類: 住友バイエルウレタン社製、「スミジュールN3200」(商品名)

硬化剤配合量: 硬化剤のイソシアネート基/バインダー樹脂の水酸基=1/1(モル比) 硬化条件: 80℃で3分後、50℃で7日

(3) 硬化剤: アミノプラスト樹脂

硬化剤の種類: 三井サイテック社製、「サイメル325」(商品名)

硬化触媒: 三井サイテック社製、「キャタリスト296-9」(商品名)

硬化剤配合量: バインダー樹脂/硬化剤/硬化触媒=80/19/1(固形分重量比)

硬化条件: 110℃で30分

【0034】本発明ではまた、上記バインダー樹脂のガラス転移温度(T_g)が80~160℃であることが好ましい。これにより、バインダー樹脂自体の耐候性が向上することになり、近赤外線吸収性色素含有層中の水の含有量を抑制することと相まって、近赤外線吸収性色素含有層の近赤外線吸収性能が持続すると共に、近赤外線吸収性色素含有層自体の耐候性や物性がより向上することとなる。好ましくは、-50~130℃であり、より好ましくは、20~110℃であり、更に好ましくは、40~100℃である。

【0035】上記バインダー樹脂としては、本発明における好ましい近赤外線吸収性色素含有層の形成法である、コーティング法によって近赤外線吸収性色素含有層を形成可能な、有機溶剤への溶解性が良好な樹脂を選定することが好ましい。上記バインダー樹脂の種類としては、例えば、(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリルウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、スチレン系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂や、(メタ)アクリルシリコン系樹脂、アルキルポリシロキサン系樹脂、シリコン樹脂、シリコンアルキド樹脂、シリコンウ

レタン樹脂、シリコンポリエステル樹脂等の変性シリコン樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィンビニルエーテルポリマー等のフッ素系樹脂等が挙げられ、熱可塑性樹脂でもよく、熱硬化性樹脂、湿気硬化性樹脂、紫外線硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂等の硬化性樹脂でもよい。また、エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等の合成ゴム又は天然ゴム等の有機系バインダー樹脂; シリカゾル、アルカリ珪酸塩、シリコンアルコキシドやそれらの(加水分解)縮合物、リン酸塩等の無機系結着剤等の従来公知のバインダー樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、比較的低温で乾燥して近赤外線吸収性色素含有層を形成することができ、しかも、バインダー樹脂自体の耐候性に優れる点で、(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリルウレタン系樹脂、(メタ)アクリルシリコン系樹脂、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂であることが好ましい。より好ましくは、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂である。更に好ましくは、(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリルウレタン樹脂、(メタ)アクリルシリコン系樹脂、フッ素樹脂である。なお、アクリル系樹脂とメタクリル系樹脂を総じてアクリル系樹脂と表現する場合もある。

【0036】上記(メタ)アクリル系樹脂のなかでも本発明では、上記バインダー樹脂が、下記一般式(2);

【0037】

【化3】



【0038】(式中、R⁴は、水素原子又はメチル基を表す。Zは、炭素数4~25の炭化水素基を表す。)で表される単量体を必須とする単量体成分を重合してなる重合体をバインダー樹脂として用いると好ましい。一般式(2)で表される単量体は1種用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これにより、近赤外線吸収性色素の耐久性が向上することに加えてバインダー樹脂自体の耐候性も優れたものとなるため、近赤外線吸収性色素含有層の耐候性をより向上させることができる。この場合には、上記近赤外線吸収性色素含有層が上記一般式

(2)で表される単量体を含有する単量体成分を重合してなる重合体を含む近赤外線吸収性樹脂組成物から形成されてなることになる。

【0039】上記一般式(2)中、Zで表される炭素数4~25の炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロドデシル基等の脂環式炭化水素基; ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オク

チル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等の直鎖又は分枝鎖のアルキル基；ボルニル基、イソボルニル基等の多環式炭化水素基等が挙げられる。これらの中でも、脂環式炭化水素基、分枝鎖のアルキル基、炭素数6以上の直鎖アルキル基であることが好ましい。更に好ましくは炭素数6以上の脂環式炭化水素基である。

【0040】上記一般式(2)で表される単量体としては、例えば、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0041】上記一般式(2)で表される単量体の使用量としては、例えば、すべての単量体成分を100質量%とすると、30質量%以上とすることが好ましい。30質量%未満であると、バインダー樹脂自体の耐候性が十分に向上しないおそれがある。より好ましくは、40質量%以上であり、更に好ましくは、60質量%以上であり、最も好ましくは、80質量%以上である。上記単量体成分に用いることができるその他の共重合可能な不飽和単量体としては特に限定されず、例えば、下記の単量体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】(メタ)アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基を有する不飽和単量体；2-(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート等の酸性リン酸エステル系不飽和単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート(例えば、ダイセル化学工業社製、商品名「ブラクセルFM」)等の活性水素をもつ基を有する不飽和単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有する不飽和単量体。

【0043】(メタ)アクリルアミド、N、N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、イミド(メタ)アクリレート等の窒素原子を有する不飽和単量体；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリト

ールテトラ(メタ)アクリレート等の2個以上の重合性二重結合を有する不飽和単量体；塩化ビニル等のハロゲン原子を有する不飽和単量体；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族不飽和単量体；酢酸ビニル等のビニルエステル；ビニルエーテル。

【0044】本発明においては、近赤外線吸収性色素含有層の耐候性向上のために、バインダー樹脂に共重合させる不飽和単量体として、重合性紫外線吸収性単量体、重合性紫外線安定単量体を使用することができる。特に本発明における近赤外線吸収性色素含有層に更に紫外線遮断能が必要な場合は、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、トリアジン系等の紫外線吸収性基を有する不飽和単量体を使用すればよい。具体的には「R U V A 93」(商品名、大塚化学社製)、「B P - 1 A」(商品名、大阪有機化学社製)等が挙げられ、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。またバインダー樹脂の更なる耐候性向上が必要な場合には、立体障害ピペリジン基を有する紫外線安定性基を有する不飽和単量体を使用すればよい。具体的には「アデカスタブL A - 82」、「アデカスタブL A - 87」(いずれも商品名、旭電化工業社製)等が挙げられ、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0045】上記バインダー樹脂を製造するための重合方法としては、例えば、重合開始剤を用いて、溶液重合、分散重合、懸濁重合、乳化重合等の従来公知の重合方法により行うことができる。溶液重合を行う場合の溶媒としては特に限定されず、例えば、上述したような有機溶剤を1種又は2種以上用いることができる。溶媒の使用量としては、重合条件やバインダー樹脂中の重合体の重量割合等により適宜設定すればよい。

【0046】上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の通常のラジカル重合開始剤が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。使用量としては、所望する重合体の特性値等から適宜設定すればよいが、例えば、単量体成分を100質量%とすると、0.01~50質量%とすることが好ましい。より好ましくは、0.05~20質量%である。

【0047】上記重合方法における重合条件としては、重合方法により適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、重合温度としては、室温~200℃とすることが好ましい。より好ましくは、40~140℃である。反応時間としては、単量体成分の組成や重合開始剤の種類等に応じて、重合反応が完結するように適宜設定すればよい。

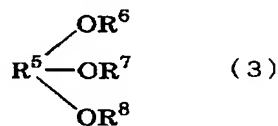
【0048】上記バインダー樹脂を構成する重合体の数平均分子量としては、例えば、1000～100000であることが好ましい。より好ましくは、2000～80000であり、更に好ましくは、4000～60000である。なお、数平均分子量は、ポリスチレン標準GPCでの測定値である。

【0049】上記バインダー樹脂の使用量としては、例えば、近赤外線吸収性樹脂組成物100質量%とすると、50～99.9995質量%とすることが好ましい。50質量%未満であると、近赤外線吸収性色素含有層の物性が充分でなくなるおそれがあり、99.9995質量%を超えると、近赤外線吸収性色素の重量割合が少なくなるため、近赤外線吸収性色素含有層の近赤外線吸収性能が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは、60～99.9985質量%であり、更に好ましくは、70～99.998質量%である。

【0050】本発明における近赤外線吸収性色素含有層は、更に、脱水剤を含んでなることが好ましい。これにより、近赤外線吸収性色素含有層中の水の含有量をバインダー樹脂と共に効果的に抑制することができる。脱水剤としては、無機化合物あるいは有機化合物において種々のものがあるが、本発明に用いる場合には、近赤外線吸収性色素含有層形成時に揮発し形成後には残存しない方が、近赤外線吸収性色素含有層の性能低下がない点で好ましい。このような点で、比較的揮発しやすい有機系の脱水剤を用いるのがよい。このような脱水剤の例として、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、メチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート等の加水分解性エステル化合物が挙げられ、1種又は2種以上を用いることができる。このような脱水剤の化学構造の好ましい形態は、例えば、下記一般式(3)；

【0051】

【化4】



【0052】(式中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、同一若しくは異なって、炭素数1～8の有機基を表し、好ましくは、炭素数1～3の有機基である。)で表される。また、脱水剤の使用量としては、例えば、バインダー樹脂100重量部に対して、1～20重量部とすることが好ましい。1重量部未満であると、脱水剤の作用効果を充分に発揮することができないおそれがあり、20重量部を超えると、近赤外線吸収性色素含有層の物性が低下するおそれがある。より好ましくは、2～10重量

部であり、更に好ましくは、3～7重量部である。

【0053】本発明において、近赤外線吸収性色素含有層は、架橋、未架橋のいずれでも使用可能であるが、色素の耐久性向上の点で架橋塗膜であることが好ましく、例えばそれ自体が単独で架橋したり架橋剤を配合して硬化塗膜を形成した方が好ましい。本発明における近赤外線吸収性色素含有層を形成することになる近赤外線吸収性樹脂組成物は、それが用いられる用途や架橋剤の種類によって様々な硬化条件で硬化させることができるものであり、常温硬化型、加熱硬化型、紫外線又は電子線硬化型等として用いることができる。また、架橋剤の使用量や、添加及び分散方法等は特に限定されず、例えば、バインダー樹脂が1分子内に水酸基を複数有するポリオールにより構成される場合では、ポリオールに通常用いられる使用量や、添加及び分散方法とすればよい。

【0054】上記架橋剤としては、バインダー樹脂がポリオールにより構成される場合では、例えば、(ブロック)ポリイソシアネート化合物、アミノプラスト樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0055】上記(ブロック)ポリイソシアネート化合物とは、ポリイソシアネート化合物及び/又はブロックポリイソシアネート化合物を意味する。上記ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を分子内に少なくとも2つ有する化合物であれば特に限定されず、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のポリイソシアネート；これらのポリイソシアネートのアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体等のポリイソシアネートの誘導体(変性物)等が挙げられる。

【0056】上記ブロックポリイソシアネート化合物とは、近赤外線吸収性樹脂組成物を加熱乾燥するときに架橋させ、かつ、常温での貯蔵安定性を向上させるために、通常、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基をブロック化剤でブロックしたものである。上記ブロック化剤としては特に限定されず、例えば、ε-カプロラクタム、フェノール、クレゾール、オキシム、アルコール等の化合物等が挙げられる。上記(ブロック)ポリイソシアネート化合物の市販品としては、例えば、スミジュールN3200、スミジュールN3300、スミジュールBL3175、デスモジュールN3400、デスモジュールN3600、デスモジュールVPLS2102(商品名、住友バイエルウレタン社製)、デュラネー

ト E-402-90T (商品名、旭化成工業社製) 等が挙げられる。また、近赤外線吸収性樹脂組成物から形成される近赤外線吸収性色素含有層の黄変を防止するために、芳香環に直接結合したイソシアネート基を有しない無黄変性ポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0057】上記(ブロック)ポリイソシアネート化合物の使用量としては特に限定されないが、例えば、バインダー樹脂中の水酸基 1 モルに対して、(ブロック)ポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基が 0.6~1.4 モルとなるようにすることが好ましい。0.6 モル未満であると、近赤外線吸収性樹脂組成物中に未反応の水酸基が多く残存するので、得られる近赤外線吸収性樹脂組成物を用いて形成される近赤外線吸収性色素含有層の耐候性が低下することがある。1.4 モルを超えると、未反応のイソシアネート基が近赤外線吸収性色素含有層中に多く残存し、これが近赤外線吸収性色素含有層硬化時に空気中の水分と反応して、近赤外線吸収性色素含有層が発泡や白化を起こすことがある。より好ましくは、0.8~1.2 モルである。

【0058】上記アミノプラスト樹脂は、メラミンやグアナミン等のアミノ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物であり、アミノ樹脂とも呼ばれているものである。上記アミノプラスト樹脂としては特に限定されず、例えば、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、完全アルキル型メチル化メラミン、完全アルキル型ブチル化メラミン、完全アルキル型イソブチル化メラミン、完全アルキル型混合エーテル化メラミン、メチロール基型メチル化メラミン、イミノ基型メチル化メラミン、メチロール基型混合エーテル化メラミン、イミノ基型混合エーテル化メラミン等のメラミン樹脂；ブチル化ベンゾグアナミン、メチル/エチル混合アルキル化ベンゾグアナミン、メチル/ブチル混合アルキル化ベンゾグアナミン、ブチル化グリコールウリル等のグアナミン樹脂等が挙げられる。

【0059】上記アミノプラスト樹脂の市販品としては、例えば、サイメル 1128、サイメル 303、マイコート 506、サイメル 232、サイメル 235、サイメル 771、サイメル 325、サイメル 272、サイメル 254、サイメル 1170 (いずれも商品名、三井サイテック社製) 等が挙げられる。

【0060】上記アミノプラスト樹脂の使用量としては特に限定されず、例えば、バインダー樹脂とアミノプラスト樹脂との固形分重量比が 9/1~6/4 となるように配合することが好ましい。バインダー樹脂が 6/4 より少なくなると、得られる近赤外線吸収性色素含有層が硬くなりすぎ、近赤外線吸収性色素含有層の性能が低下するおそれがある。バインダー樹脂が 9/1 より多くなると、架橋が充分に進まないで、得られる近赤外線吸

収性色素含有層が、耐水性や耐溶剤性に劣るものとなるおそれがある。

【0061】上記近赤外線吸収性樹脂組成物は、必要に応じて、バインダー樹脂と、架橋剤との架橋反応を促進させるための硬化触媒を 1 種又は 2 種以上含んでもよい。このような硬化触媒としては特に限定されるものではないが、例えば、上記(ブロック)ポリイソシアネート化合物を用いる場合には、ジブチル錫ジラウレート、第 3 級アミン等の触媒を使用することが好ましく、上記アミノプラスト樹脂を使用する場合には、酸性又は塩基性の硬化触媒を使用することが好ましい。

【0062】本発明における近赤外線吸収性色素含有層を形成することになる近赤外線吸収性樹脂組成物には、上述した以外の配合物として、例えば、溶剤や添加剤等を 1 種又は 2 種以上含んでいてもよい。このような溶剤としては、上述したのと同様の有機溶剤等が挙げられるが、例えば、透明プラスチックフィルム基材がポリカーボネートのように芳香族系溶剤で侵される材質の場合には、脂肪族のアルコール系溶剤の使用が好ましい。脂肪族のアルコール系溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられ、1 種又は 2 種以上を用いることができる。また、添加剤としては、フィルムやコーティング膜等を形成する樹脂組成物に一般に使用される従来公知の添加剤等を用いることができ、例えば、レベリング剤；コロイド状シリカ、アルミナゾル等の無機微粒子、消泡剤、タレ防止剤、シランカップリング剤、チタン白、複合酸化顔料、カーボンブラック、有機顔料、顔料中間体等の顔料；顔料分散剤；抗酸化剤；粘性改質剤；紫外線安定剤；金属不活性化剤；過酸化分解剤；充填剤；補強剤；可塑剤；潤滑剤；防食剤；防錆剤；蛍光性増白剤；有機及び無機系紫外線吸収剤、無機系熱線吸収剤；有機・無機防炎剤；静電防止剤等が挙げられる。

【0063】上記近赤外線吸収性樹脂組成物は、上述した配合物を混合することにより調製することができ、近赤外線吸収性色素含有層を形成することができることとなる。このような近赤外線吸収性樹脂組成物により近赤外線吸収性色素含有層を形成して近赤外線吸収性積層体を製造する方法としては特に限定されず、例えば、

(1) 近赤外線吸収性樹脂組成物を透明プラスチックフィルム基材上に塗布し、その後に塗布した近赤外線吸収性樹脂組成物を硬化させて近赤外線吸収性色素含有層を形成し、近赤外線吸収性色素含有層の上に透明プラスチックフィルム基材をラミネートロールで加圧又は加圧熱接着するドライラミネート法；(2) 透明プラスチックフィルム基材上に近赤外線吸収性色素含有層を形成した後、近赤外線吸収性色素含有層上又はもう一方の透明プラスチックフィルム基材上に粘着剤を塗布してから貼り

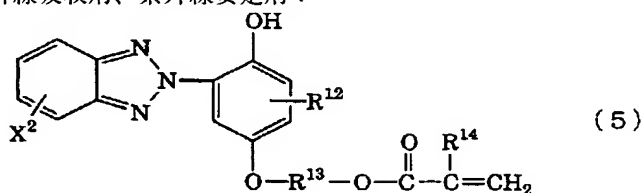
合わせることにより積層体とする方法；（３）近赤外線吸収性樹脂組成物を成形してフィルム化し、２枚の透明プラスチックフィルム基材の間に貼りつけることにより積層体とする方法；（４）透明プラスチックフィルム基材と近赤外線吸収性色素含有層とを熔融共押出法により多層化して２枚の近赤外線吸収性色素含有層の両側に透明プラスチックフィルム基材を有する積層体を形成する方法等が挙げられる。これらの中でも、（１）の方法が簡便であることから好ましい。

【００６４】上記近赤外線吸収性積層体の製造方法において、近赤外線吸収性樹脂組成物を透明プラスチックフィルム基材上に塗布する方法としては、例えば、浸漬、吹き付け、刷毛塗り、カーテンフローコート、グラビアコート、ロールコート、スピンコート、ブレードコート、パーコート、リバースコート、ダイコート、スプレーコート、静電塗装等の方法が挙げられる。これらの場合には、近赤外線吸収性樹脂組成物に上述した有機溶剤を適宜混合させて塗布することができる。また、近赤外線吸収性樹脂組成物を硬化させる方法としては、バインダー樹脂の種類等により適宜設定すればよく、例えば、加熱する方法、紫外線や電子線を照射する方法等が挙げられる。なお、積層体の作製と近赤外線吸収性樹脂組成物の架橋とは、別々に行ってもよく、同時に行ってもよい。

【００６５】上記近赤外線吸収性色素含有層の厚さとしては、使用用途等により適宜設定すればよく特に限定されるものではない。例えば、乾燥時の厚さを、 $0.5 \sim 1000 \mu\text{m}$ となるようにすることが好ましい。より好ましくは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【００６６】本発明の近赤外線吸収性積層体においては、更に、上記近赤外線吸収性色素含有層と前記透明プラスチックフィルム基材との間に粘着剤層を有してもよい。これにより、近赤外線吸収性色素含有層と透明プラスチックフィルム基材との密着が強くなり、近赤外線吸収性色素含有層と透明プラスチックフィルム基材との間での剥がれや劣化が生じにくくなるため、近赤外線吸収性積層体が様々な用途に用いることができる充分な基本性能を有することになる。

【００６７】上記粘着剤層において、粘着剤の種類としては特に限定されず、ウレタン系、アクリル系、シリコーン系等の公知の接着剤を利用できる。粘着剤層の厚さは、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ である。上記粘着剤層は、紫外線吸収剤、紫外線安定剤*



【００７４】（式中、 R^{12} は、水素原子又は炭素数１～

*等の添加剤を含んでいてもよい。

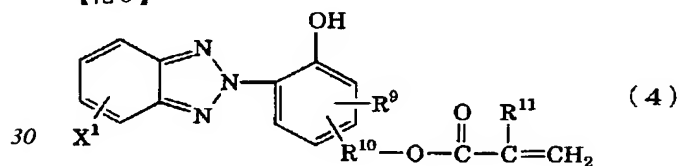
【００６８】上記近赤外線吸収性積層体の片面あるいは両面の最表面層には、更に、耐擦り傷性向上のためにシリコンハードコート層や、耐汚染性向上のために光触媒機能層、また防曇層、ガスバリア層、記録層、導電層、磁性層を形成することができる。尚、ガスバリア層や記録層は、近赤外線吸収性色素含有層と透明プラスチックフィルム基材との間に設けることが好ましい。このような表面保護層の組成や厚さとしては、特に限定されるものではない。また、太陽光による近赤外線吸収性色素の劣化を抑制するため、近赤外線吸収性色素含有層の光が入射する側に、紫外線吸収層を設けることが好ましい。このような紫外線吸収層は、透明プラスチックフィルム基材と近赤外線吸収性色素含有層との間に設けてもよく、透明プラスチックフィルム基材上に設けてもよいが、透明プラスチックフィルム基材上に設けることが好ましい。

【００６９】上記紫外線吸収層としては、例えば、紫外線吸収性ポリマー及び架橋剤を含む樹脂組成物から形成される層であることが好適である。また、紫外線吸収性ポリマーとしては、紫外線に対して劣化しにくいアクリルポリマーを含むことが好ましい。

【００７０】上記紫外線吸収アクリルポリマーとしては、例えば、下記一般式（４）；

【００７１】

【化５】



【００７２】（式中、 R^9 は、水素原子又は炭素数１～８の炭化水素基を表す。 R^{10} は、炭素数１～６のアルキレン基を表す。 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^1 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～８の炭化水素基、炭素数１～６のアルコキシ基、シアノ基又はニトロ基を表す。）で表される紫外線吸収性単量体〔以下、紫外線吸収性単量体（１）という〕、及び／又は、下記一般式（５）；

【００７３】

【化６】

キレン基を表す。R¹⁴は水素原子又はメチル基を表す。X²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8の炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基、シアノ基又はニトロ基を表す。)で表される紫外線吸収性単量体〔以下、紫外線吸収性単量体(2)という〕を含む単量体成分を重合してなることが好ましい。これにより、紫外線吸収性アクリルポリマーが優れた紫外線吸収能を有することになる。なお、これらの単量体はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0075】上記一般式(4)及び(5)中、炭素数1～8の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の鎖式炭化水素基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の脂環式炭化水素基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【0076】上記炭素数1～6のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の直鎖状アルキレン基；プロピレン基、2-メチルトリメチレン基、2-メチルテトラメチレン基等の分枝鎖状アルキレン基等が挙げられる。また、炭素数2又は3のアルキレン基としては、例えば、これらの中から炭素数2又は3のものが挙げられる。上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。上記炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘプトキシ基等が挙げられる。

【0077】上記紫外線吸収性単量体(1)の具体的な化学名としては、例えば、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシメチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(メタクリロイルオキシプロピル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチル-3'-(メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0078】上記紫外線吸収性単量体(2)の具体的な化学名としては、例えば、2-[2'-ヒドロキシ-5'-(β-メタクリロイルオキシエトキシ)-3'-tert-ブチルフェニル]-4-tert-ブチル-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0079】上記紫外線吸収性単量体(1)及び上記紫外線吸収性単量体(2)の使用量としては、例えば、紫

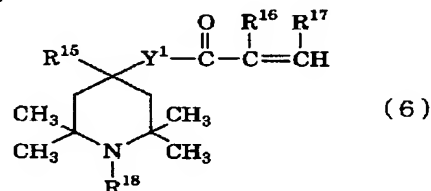
外線吸収性アクリルポリマーを形成する単量体成分を100質量%としたときに、1～99.9質量%であることが好ましい。1質量%未満であると、紫外線吸収層の紫外線吸収能、すなわち紫外線遮蔽能力が充分でなくなるおそれがあり、99.9質量%を超えると、紫外線吸収層を形成する他の樹脂や架橋剤との相溶性が悪くなるおそれがある。より好ましくは、1～60質量%であり、更に好ましくは、5～50質量%である。

【0080】上記紫外線吸収性単量体(1)及び上記紫外線吸収性単量体(2)の使用量としてはまた、厚み(μm)と紫外線吸収層100gに対する紫外線吸収性単量体の使用量(g)との積が1～5000であることが好ましい。1未満であると、紫外線吸収層の紫外線吸収能が充分でなくなるおそれがあり、5000を超えると、紫外線吸収層の厚みが厚くなりすぎたり、紫外線吸収性単量体の量が多くなりすぎたりして紫外線吸収層の伸びが低下するおそれがある。より好ましくは、10～2500であり、更に好ましくは、50～1000である。

【0081】上記紫外線吸収アクリルポリマーとしてはまた、下記一般式(6)；

【0082】

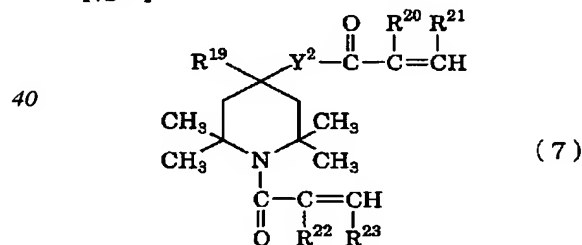
【化7】



【0083】(式中、R¹⁵は、水素原子又はシアノ基を表す。R¹⁶及びR¹⁷は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。R¹⁸は、水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。Y¹は、酸素原子又はイミノ基を表す。)で表される紫外線安定性単量体〔以下、紫外線安定性単量体(1)という〕、下記一般式(7)；

【0084】

【化8】



【0085】(式中、R¹⁹は、水素原子又はシアノ基を表す。R²⁰、R²¹、R²²及びR²³は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。Y²は、酸素原子又はイミノ基を表す。)で表される紫外線安定性単量体〔以下、紫外線安定性単量体(2)という〕のうち少な

くとも 1 種を含む単量体成分を共重合してなることが好ましい。これにより、紫外線吸収性アクリルポリマーが優れた紫外線吸収能と紫外線安定性を有することになる。また、上記一般式 (2) で表される単量体を含む単量体成分を共重合してなることが好ましい。なお、これらの単量体はそれぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。上記一般式 (6) 中、炭素数 1~8 の炭化水素基としては、例えば、上述したのと同様のものが挙げられる。

【0086】上記紫外線安定性単量体 (1) の具体的な化学名としては、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

【0087】上記紫外線安定性単量体 (2) の具体的な化学名としては、例えば、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

【0088】上記一般式 (2) で表される単量体としては、上述したのと同様の化合物等が挙げられ、これらの中でもシクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートをを用いることが好ましい。

【0089】上記紫外線安定性単量体 (1) 及び上記紫外線安定性単量体 (2) の使用量としては、例えば、紫外線吸収性アクリルポリマーを形成する単量体成分を 100 質量%としたときに、0.1~99 質量%であることが好ましい。0.1 質量%未満であると、紫外線によって発生するラジカルによると考えられる樹脂の劣化を抑制して紫外線吸収層の耐候性を向上する作用を十分に発揮できないおそれがある。99 質量%を超えると、紫外線吸収性アクリルポリマーを形成する単量体成分中の紫外線吸収性単量体の含有割合が充分でなくなることから、紫外線吸収層の紫外線吸収能が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは、0.5~50 質量%であり、更に好ましくは、1~10 質量%である。

【0090】上記一般式 (2) で表される単量体の使用量としては、例えば、紫外線吸収性アクリルポリマーを形成する単量体成分を 100 質量%としたときに、1~99 質量%であることが好ましい。1 質量%未満である

と、紫外線吸収層を形成する他の樹脂や架橋剤との相溶性が悪くなるおそれがあり、99 質量%を超えると、紫外線吸収性アクリルポリマーを形成する単量体成分中の紫外線吸収性単量体の含有割合が充分でなくなることから、紫外線吸収層の紫外線吸収能が充分でなくなるおそれがある。より好ましくは、5~80 質量%であり、更に好ましくは、10~50 質量%である。

【0091】上記紫外線吸収性アクリルポリマーを形成する単量体成分は、上述した紫外線吸収性単量体、紫外線安定性単量体及び単量体以外に、その他の共重合可能な不飽和結合を有する単量体を 1 種又は 2 種以上含んでもよい。このような不飽和結合を有する単量体としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸や、上述したメチル(メタ)アクリレートと共重合可能な不飽和単量体等が好適に用いられる。

【0092】上記紫外線吸収性アクリルポリマーの重量平均分子量 (Mw) としては特に限定されず、例えば、2000~500000 であることが好ましい。より好ましくは、4000~300000 であり、更に好ましくは、5000~200000 である。

【0093】上記紫外線吸収層を形成する紫外線吸収性アクリルポリマーを含む樹脂組成物は、必要に応じて紫外線吸収性アクリルポリマー以外の重合体を 1 種又は 2 種以上含んでもよい。このような紫外線吸収性アクリルポリマー以外の重合体としては特に限定されず、例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等の熱可塑性重合体；ウレタン樹脂、アミノプラスト樹脂、シリコン樹脂等の単独架橋する熱架橋性重合体；ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等の架橋剤によって架橋する熱架橋性重合体等が挙げられる。なお、紫外線吸収性アクリルポリマーの樹脂組成物中の含有量としては特に限定されず、例えば、樹脂組成物を 100 質量%としたときに、20~100 質量%であることが好ましい。より好ましくは、40~100 質量%であり、更に好ましくは、60~100 質量%である。また、樹脂組成物は、更に、上述したような溶剤や添加剤等を 1 種又は 2 種以上含んでもよい。

【0094】上記架橋剤としては、樹脂組成物中に存在する架橋性官能基と架橋硬化反応する官能基を 1 分子あたり 2 個以上有する化合物又は 1 分子あたり平均 2 個以上有する重合体であれば特に限定されず、樹脂組成物中に存在する架橋性官能基の種類に応じて 1 種又は 2 種以上を適宜選択して使用することができ、例えば、上述したのと同様の等が挙げられる。これらの中でも、活性水素を有する基との組み合わせにおいて、ポリイソシアネート化合物及び／又はエポキシ樹脂であることが好ましい。また、紫外線吸収性アクリルポリマーが、架橋性官能基を有し、紫外線吸収層が、上記紫外線吸収性アクリルポリマーが有する架橋性官能基と架橋剤とが架橋することにより形成されてなることがより好ましい。これに

より、紫外線吸収層の物性や耐候性がより向上して紫外線吸収能が長期に渡って維持されることになる。

【0095】上記紫外線吸収層を形成する紫外線吸収性アクリルポリマーを含む樹脂組成物は、上述した配合物を混合することにより調製することができるが、このような樹脂組成物により透明プラスチックフィルム基材上に紫外線吸収層を形成する方法としては特に限定されず、例えば、(1)紫外線吸収性アクリルポリマーを含む樹脂組成物を透明基板上に塗布し、その後塗布した樹脂組成物を硬化させて紫外線吸収層を形成する方法；
(2)紫外線吸収性アクリルポリマーを含む樹脂組成物を成形してフィルム化し、透明プラスチックフィルム基材に貼りつけることにより積層体とする方法等が挙げられ、(1)の方法が簡便であることから好ましい。また、積層体の作製と樹脂組成物の架橋とは、別々に行ってもよく、同時に行ってもよい。

【0096】上記紫外線吸収層の厚さとしては特に限定されず、使用用途等により適宜設定すればよく特に限定されるものではない。例えば、乾燥時の厚さを0.5～100 μ mとなるようにすることが好ましい。より好ましくは、1～50 μ mである。

【0097】本発明の近赤外線吸収性積層体は、透明性を高くすることが好ましく、例えば、ヘーズ(曇価)を3.0%以下とすることが好ましい。より好ましくは、2.0%以下であり、更に好ましくは、1.0%以下である。このような近赤外線吸収性積層体は、ビルや住宅の窓用、電車や自動車等の車両の窓用、アーケード、温室等に好適に用いることができる他、プラズマディスプレイにおける赤外線リモコン誤作動防止用、太陽電池パネルの保護用や、サングラス、一般眼鏡、保護眼鏡、コンタクトレンズ等にも用いることができる。

【0098】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は、「重量部」を、「%」は、「質量%」を意味するものとする。

【0099】合成例1

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた500ミリリットルのフラスコにトルエン84gを加えて105℃に加熱した。これにメタクリル酸シクロヘキシル69g、アクリル酸2-エチルヘキシル16.5g、メタクリル酸0.5g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル14g、開始剤として2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)2gを3時間かけて連続滴下し、更に2時間加熱した。その後、トルエン18gを加えてアクリル樹脂の50%溶液を得た。なお、このアクリル樹脂を構成する重合体の数平均分子量は、5800であった。アクリル樹脂の合成に用いた単量体成分の組成及び得られたアクリル樹脂の特性値を表1に示

す。

【0100】合成例2

アクリル樹脂の合成に用いる単量体成分の組成を表1に示すようにした以外は、合成例1と同様の方法でアクリル樹脂を得た。得られたアクリル樹脂の特性値を表1に示す。

【0101】合成例3

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた500ミリリットルのフラスコにトルエン84gを加えて115℃に加熱した。これにメタクリル酸シクロヘキシル81g、アクリル酸2-エチルヘキシル18.5g、メタクリル酸0.5g、開始剤として、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1gを3時間かけて連続滴下し、更に2時間加熱させ、その後トルエン18gを加えてアクリル樹脂の50%溶液を得た。なお、このアクリル樹脂を構成する重合体の数平均分子量は17000であった。アクリル樹脂の合成に用いた単量体成分の組成及び得られたアクリル樹脂の特性値を表1に示す。

【0102】合成例4

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた500ミリリットルのフラスコにメチルエチルケトン100g、2-[2'-ヒドロキシ-5'- (メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール18g、メタクリル酸シクロヘキシル34g、スチレン3g、メタクリル酸2-エチルヘキシル3g、アクリル酸ブチル2g、開始剤(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))0.2gを仕込み、窒素ガスを導入し攪拌しながら還流温度に加熱した。これにメチルエチルケトン80g、2-[2'-ヒドロキシ-5'- (メタクリロイルオキシエチル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール18g、メタクリル酸シクロヘキシル34g、スチレン3g、メタクリル酸2-エチルヘキシル3g、アクリル酸ブチル2g、開始剤0.2gの混合物を2時間かけて滴下し、更に2時間加熱して、アクリル樹脂の50%溶液を得た。なお、このアクリル樹脂を構成する重合体の数平均分子量は20000であった。

【0103】合成例5

合成例1と同様の単量体組成、反応条件で、溶剤としてトルエンにかえてジプロピレングリコールモノエーテルを使用して反応を行い、アクリル樹脂の50%溶液を得た。このアクリル樹脂を構成する重合体の数平均分子量は6300であった。アクリル樹脂の合成に用いた単量体成分の組成及び得られたアクリル樹脂の特性値を表1に示す。

【0104】合成例6

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた500ミリリットルのフラスコにジプロピレングリコールモノメチルエーテル100gを加えて80℃に

加熱した。これにアクリルシラン単量体として信越化学工業社製、KBM503（商品名）40g、メタクリル酸メチル50g、アクリル酸ブチル10g、開始剤として2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.8gを2時間かけて連続滴下し、更に4時間加熱させ、その後、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル135gを加えてアクリルシリコン樹脂の30%溶*

*液を得た。このアクリル樹脂を構成する重合体の数平均分子量は、40000であった。アクリル樹脂の合成に用いた単量体成分の組成及び得られたアクリル樹脂の特性値を表1に示す。

【0105】

【表1】

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例5	合成例6
単量体成分の組成（部）	1)CHMA	69	47	81	69	—
	2)2-EHA	16.5	38.5	18.5	16.5	—
	3)MAA	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	4)HEMA	14	14	—	14	—
	5)KBM503	—	—	—	—	40
	6)MMA	—	—	—	—	50
	7)BA	—	—	—	—	10
	8)開始剤1	2	2	—	2	0.8
	9)開始剤2	—	—	1	—	—
溶剤		溶剤1	溶剤1	溶剤1	溶剤2	溶剤2
樹脂溶液	不揮発分	50	49.9	50	50	30
	数平均分子量	5800	5500	17000	6300	40000

【0106】表1について、以下に説明する。1)CHMAは、メタクリル酸シクロヘキシルであり、2)2-EHAは、アクリル酸2-エチルヘキシルであり、3)MAAは、メタクリル酸であり、4)HEMAは、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルであり、5)KBM503は、アクリルシラン単量体（信越化学工業社製、商品名「KBM503」）であり、6)MMAは、メタクリル酸メチルであり、7)BAは、アクリル酸ブチルであり、8)開始剤1は、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）であり、9)開始剤2は、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートである。溶剤に※

※において、溶剤1は、トルエンであり、溶剤2は、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルである。

【0107】実施例及び比較例で使用した基材の透湿度は、以下の方法により測定した。

基材の透湿度の測定

（測定条件）

JIS Z0208に基づき、40℃、90%RHの条件下で測定を行い、基材の透湿度を求めた。結果を表2に示した。

【0108】

【表2】

基材の種類	厚さ	透湿度[g/m ² /24h]
PETフィルム	50μm	14
ポリカーボネート	0.5mm	3

【0109】実施例1

合成例1のアクリル樹脂10部、色素1を0.23部、トルエン4.3部、硬化剤として住友バイエルウレタン社製、スミジュールN3200（商品名）1部を混合し、PETフィルム（東レ社製、商品名「ルミラーT60」、50μm）に塗工し80℃で乾燥させて膜厚5μmの近赤外線吸収性色素含有層を形成した。この近赤外線吸収性色素含有層の上にPETフィルムを重ねて70℃に加熱されたロールの間を通してラミネートを行い、近赤外線吸収性積層体を作製した。合成例4の樹脂10部、メチルエチルケトン3部、スミジュールN3200を0.3部を混合し、PETフィルム層の上に塗工し8

0℃で乾燥させて膜厚5μmの紫外線吸収層を形成した。以上の方法で作製した試料フィルムを50℃で7日間保管後、促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇り）の測定を行った。

【0110】実施例2～5及び実施例7

表3に示した原材料の構成で、実施例1と同様の方法で試験試料の作製、耐候性試験を実施した。すなわち、実施例2では、バインダー樹脂に合成例2で得られたアクリル樹脂を用いた、実施例3では、バインダー樹脂に合成例3で得られたアクリル樹脂を用い、実施例4では、近赤外線吸収色素に色素2を0.16部用い、実施例5では、近赤外線吸収色素に色素3を0.13部用いたこ

と以外は実施例1と同様の方法で試験試料の作製を行い、促進耐候性試験を実施した。また、実施例7では、紫外線吸収層を設けなかったこと以外は実施例1と同様の方法で試験試料の作製を行い、促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0111】実施例6

合成例5のアクリル樹脂10部、色素1を0.23部、プロピレングリコールモノメチルエーテル4.3部、硬化剤として住友バイエルウレタン社製、スミジュールN3200（商品名）1部を混合し、ポリカーボネート（旭硝子社製、商品名「レキサン9034」、0.5mm厚）に塗工し、120℃で乾燥させて膜厚5μmの近赤外線吸収性色素含有層を形成した。この近赤外線吸収性色素含有層上に上記ポリカーボネートを重ねて80℃に加熱されたロールの間を通過させて、近赤外線吸収性積層体を作製した。この積層体のポリカーボネート上に、合成例4の樹脂を使用し、実施例1と同様の条件で紫外線吸収層を形成した。以上の方法で作製した試験試料を50℃で7日間保管後、促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0112】実施例8

合成例1のアクリル樹脂10部に対して脱水剤としてオルトギ酸トリメチル（OFM）を0.5部添加し、1日後に使用したこと以外は実施例1と同様の方法で試験試料の作製を行い、促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0113】実施例9

実施例1と同様にしてPETフィルム上に近赤外線吸収色素含有層を形成した。合成例4の樹脂10部、メチルエチルケトン3部、スミジュールN3200（商品名）を0.3部を配合し、別のPETフィルムに塗工し、80℃で乾燥させて膜厚5μmの紫外線吸収層を形成した。ウレタン系接着剤ロックボンドJ RU-40を10部に対し、硬化剤ロックボンドJ H-5を1部（いずれもロックベイント社製、商品名）、酢酸エチルを9部配合し、PETフィルムの紫外線吸収層とは逆の面に塗工した後、60℃で乾燥させ膜厚5μmの接着剤層を形成した。これら2枚のフィルムの近赤外線吸収色素含有層と、接着剤層を合わせて50℃に加熱したロールの間を通過させ、積層フィルムを作製した。以上の方法で作製した試料を50℃で7日間保管後、促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0114】実施例10

合成例6の樹脂20部、色素1を0.23部を混合し、実施例1と同様にしてPETフィルムに塗工し、近赤外線吸収性色素含有層を形成した。更に実施例1と同様の方法でラミネート、紫外線吸収層の形成を行い、試験試料を作製した。この試験試料を用いて促進耐候性試験を

実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0115】実施例11

樹脂として旭硝子社製、ルミフロン200（商品名）10部、色素1を0.27部、トルエン7部、硬化剤として上記スミジュールN3200（商品名）を混合し、実施例1と同様にしてPETフィルムに塗工し、近赤外線吸収性色素含有層を形成した。更に実施例1と同様の方法でラミネート、紫外線吸収層の形成を行い、試験試料を作製した。この試験試料を用いて促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0116】実施例12

樹脂として東洋紡社製、バイロン200（商品名）6部、色素1を0.27部、トルエン14.5部を混合し、実施例1と同様にしてPETフィルムに塗工し、近赤外線吸収性色素含有層を形成した。更に実施例1と同様の方法でラミネート、紫外線吸収層の形成を行い、試験試料を作製した。この試験試料を用いて促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0117】実施例13

樹脂として日本ポリウレタン社製、ニッポラン5124（商品名）を20部、色素1を0.23部を混合し、実施例1と同様にしてPETフィルムに塗工し、近赤外線吸収性色素含有層を形成した。更に実施例1と同様の方法でラミネート、紫外線吸収層の形成を行い、試験試料を作製した。この試験試料を用いて促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0118】比較例1

合成例1のアクリル樹脂10部、色素1を0.23部、トルエン4.3部、硬化剤として住友バイエルウレタン社製、スミジュールN3200（商品名）1部を混合し、PETフィルム（東レ社製、商品名「ルミラーT60」、50μm）に塗工し80℃で乾燥させて膜厚約5μmの近赤外線吸収性色素含有層を形成した。合成例4の樹脂10部、メチルエチルケトン3部、スミジュールN3200を0.3部を混合し、近赤外線吸収性色素含有層の上に塗工し80℃で乾燥させて膜厚約5μmの紫外線吸収層を形成した。以上の方法で作製した試料フィルムを50℃で7日間保管後、実施例1と同様にして促進耐候性試験を実施した。

【0119】比較例2

合成例5のアクリル樹脂10部、色素1を0.23部、プロピレングリコールモノメチルエーテル4.3部、硬化剤として住友バイエルウレタン社製、スミジュールN3200（商品名）1部を混合し、ポリカーボネート（旭硝子社製、商品名「レキサン9034」、0.5mm厚）に塗工し120℃で乾燥させて膜厚5μmの近赤

外線吸収性色素含有層を形成した。この積層体のポリカーボネート上に、合成例4の樹脂を使用し、実施例1と同様の条件で紫外線吸収層を形成した。以上の方法で作製した試験試料を50℃で7日間保管後、促進耐候性試験を実施した。また、試験試料のヘーズ（曇価）の測定を行った。

【0120】比較例3

表3に示した原材料の構成で、紫外線吸収層を設けなかったこと以外は比較例1と同様の方法で試験試料の作製、促進耐候性試験を実施した。

【0121】図1に、実施例1～13で作製した近赤外線吸収性積層体の構成を、図2に、比較例1～3で作製した近赤外線吸収性積層体の構成をそれぞれ示す。図1において、(1)は、実施例1～6、実施例8及び実施*

*例10～13で作製した近赤外線吸収性積層体の断面概念図であり、(2)は、実施例7で作製した近赤外線吸収性積層体の断面概念図であり、(3)は、実施例9で作製した近赤外線吸収性積層体の断面概念図である。また、図2において、(1)は、比較例1～2で作製した近赤外線吸収性積層体の断面概念図であり、(2)は、比較例3で作製した近赤外線吸収性積層体の断面概念図である。このように、実施例の近赤外線吸収性積層体ではいずれも近赤外線吸収性色素含有層を透明プラスチックフィルム基材で挟む構造としているのに対し、比較例の近赤外線吸収性積層体では透明プラスチックフィルム基材で挟む構造をとっていない。

【0122】

【表3】

			実施例													比較例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
近赤外線吸収層を形成する樹脂組成物(部)	バインダー樹脂	合成例1	10	—	—	10	10	—	10	10	10	—	—	—	—	10	—	10
		合成例2	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		合成例3	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		合成例5	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
		合成例6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—
		ルミフロン200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
	色素	バイロン200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—	—
		ニッポラン5124	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—
		色素1	0.23	0.23	0.23	—	—	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.27	0.27	0.23	0.23	0.23	0.23
		色素2	—	—	—	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		色素3	—	—	—	—	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		脱水剤	OFM	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
硬化剤	硬化剤1	1	1	—	1	1	1	1	1	1	—	1	—	—	1	1	1	
	バインダー樹脂	合成例4	10	10	10	10	10	10	—	10	10	10	10	10	10	10	10	—
硬化剤	硬化剤1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—
	基材		PET	PET	PET	PET	PET	PC	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PC	PET

【0123】表3について、以下に説明する。バインダー樹脂において、ルミフロン200（商品名）とは、旭硝子社製のフッ素樹脂であり、バイロン200（商品名）とは、東洋紡社製のポリエステル樹脂であり、ニッポラン5124（商品名）とは、日本ポリウレタン社製のウレタン樹脂である。また、色素1は、VOPc（2, 5-Cl₂PhO）₈ {2, 6-(CH₃)₂PhO} ₄ {Ph(CH₃)CHNH} ₃ Fであり、色素2は、VOPc（2, 5-Cl₂PhO）₈ {2, 6-(CH₃)₂PhO} ₄ (PhCH₂NH) ₄ であり、色素3は、CuPc（2, 5-Cl₂PhO）₈ {2, 6-(CH₃)₂PhO} ₄ (PhCH₂NH) ₄ である。硬化剤1とは、スミジュールN3200（商品名、住友バイエルウレタン社製）である。

※【0124】評価方法

色素の耐候性（促進耐候性試験）

実施例1～13及び比較例1～3の方法で作製した試験試料の極大吸収波長での光の透過率を、分光光度計により測定した（T_i 初期値）。また基材フィルムの当該波長での透過率を測定した（T₀）。この試験試料を用い、紫外線オートフェードメーター（スガ試験機社製、商品名「FAL-AU-B」）による照射試験を192時間行い、試験後の極大吸収波長での透過率を測定した（T）。これらの測定値から、近赤外線吸収能残存率R（%）を次式により求めた。結果を表4に示した。

$$R(\%) = (T_0 - T) / (T_0 - T_i)$$

【0125】

【表4】

		実施例													比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
近赤外線吸収能残存率(%)		89	81	80	90	98	89	77	93	90	86	92	82	76	68	69	50

【0126】積層体のヘーズ（曇価）の測定
実施例1～13の方法で作製した試験試料のヘーズの測定を、JIS K7105に従い、日本電色社製のヘー

ズメーターを用いて行った。結果を表5示した。

【0127】

【表5】

	実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ヘーズ(%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.1	0.8	0.8	1.0	0.9	0.8	0.9	1.0

【0128】このように、実施例では、近赤外線吸収性色素含有層を透明プラスチックフィルム基材で挟む構成としているため、色素の近赤外線吸収能の劣化が少なく良好な耐候性を有しているのに対し、比較例では透明プラスチックフィルム基材で挟む構造をとっていないため、色素の劣化が大きく、耐候性に劣る結果となっている。

【0129】

【発明の効果】本発明の近赤外線吸収性積層体は、上述の構成よりなるので、近赤外線吸収性色素が劣化することが抑制されて優れた耐候性を発揮することができ、ビ

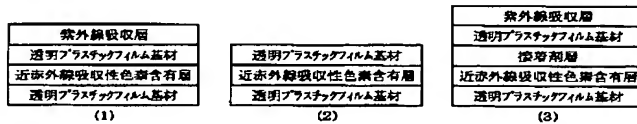
ルや住宅の窓用、電車や自動車等の車両の窓用、アーケード、温室等に好適に用いることができる他、プラズマディスプレイにおける赤外線リモコン誤作動防止用、太陽電池パネルの保護用や、サングラス、一般眼鏡、保護眼鏡、コンタクトレンズ等にも好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

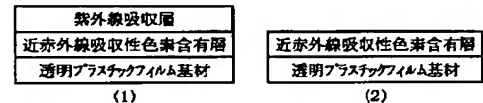
【図1】実施例1～13で作製した近赤外線吸収性積層体の構成を示す断面概念図である。

【図2】比較例1～3で作製した近赤外線吸収性積層体の構成を示す断面概念図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 野田 信久
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(72)発明者 増田 清司
茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株
式会社日本触媒内
(72)発明者 北尾 倍章
茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株
式会社日本触媒内

Fターム(参考) 4F100 AH03B AH07B AH08B AK01A
AK01B AK01C AK17B AK25B
AK41 AK41B AK51B AK52B
BA03 BA06 BA10A BA10C
CA13B GB07 GB31 GB32
JD04A JD04C JD10 JD10B
JL10B JN01A JN01C YY00A
YY00C